

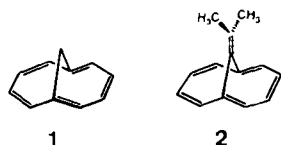
Autoren, die eine „Zuschrift“ veröffentlichen wollen, sollten vor der Abfassung ihres Manuskripts unbedingt die „Hinweise für Autoren“ lesen, die jeweils im Januarheft des Jahrgangs nach dem Inhaltsverzeichnis gedruckt sind; auf Anforderung können sie auch von der Redaktion erhalten werden.

1,6-Methano[10]annulen-Dianion, ein paratropes 12 π -Elektronen-Dianion mit C₁₀-Perimeter**

Von Dietmar Schmalz und Harald Günther*

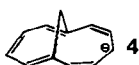
Professor Fabian Gerson zum 60. Geburtstag gewidmet

Die Synthese von 1,6-Methano[10]annulen **1** durch Vogel und Roth^[1], die den Beginn der Chemie überbrückter Annulene mit Acenperimeter markiert, ist zweifellos ein Meilenstein der modernen Arenchemie. Inzwischen belegen zahlreiche Untersuchungen der physikalischen und chemischen Eigenschaften von **1** die interessanten Bindungsverhältnisse dieses Kohlenwasserstoffs^[2], jedoch wurde über seine Reduktion zum Dianion **1**²⁻ bisher nicht berichtet. Lediglich das an der Brücke modifizierte Derivat **2** konnte mit metallischem Lithium in das ionische System **2**²⁻ überführt werden^[3], das im ¹H-NMR-Spektrum jedoch nur eine relative geringe Hochfeldverschiebung von 2–3 ppm für die Perimeterprotonen zeigt und damit nur schwach paratrop^[4] ist.



Die kürzlich für Dilithium-naphthalin **3**²⁻ erzielten Ergebnisse^[5] legten nahe, unter gleichen Bedingungen die Reduktion von **1** zu versuchen. Tatsächlich erhält man mit Lithiumsand in [D₈]THF bei –80°C und starker Vibration der Reaktionsmischung die tiefbraune Lösung einer Spezies, die nach ihren NMR-spektroskopischen Daten eindeutig als Dilithiumsalz von **1**²⁻ zu charakterisieren ist (Abb. 1, Tabelle 1).

Die mit der Reduktion verbundene Umwandlung des diamagnetischen 10 π -Elektronensystems von **1**^[6] in das paramagnetische 12 π -Elektronensystem von **1**²⁻ führt im ¹H-NMR-Spektrum zu den erwarteten^[4,7] Signalverschiebungen und zu ¹H-NMR-Daten, wie sie auch für überbrückte [14]Annulen-Dianionen^[3] und das 12 π -Elektronen-Monoanion Bicyclo[5.4.1]dodecapentaenid **4**^[8] be-



[*] Prof. Dr. H. Günther, Dipl.-Chem. D. Schmalz
Fachbereich 8, Organische Chemie II
der Universität-Gesamthochschule
Postfach 10 12 40, D-5900 Siegen

[**] Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie gefördert.

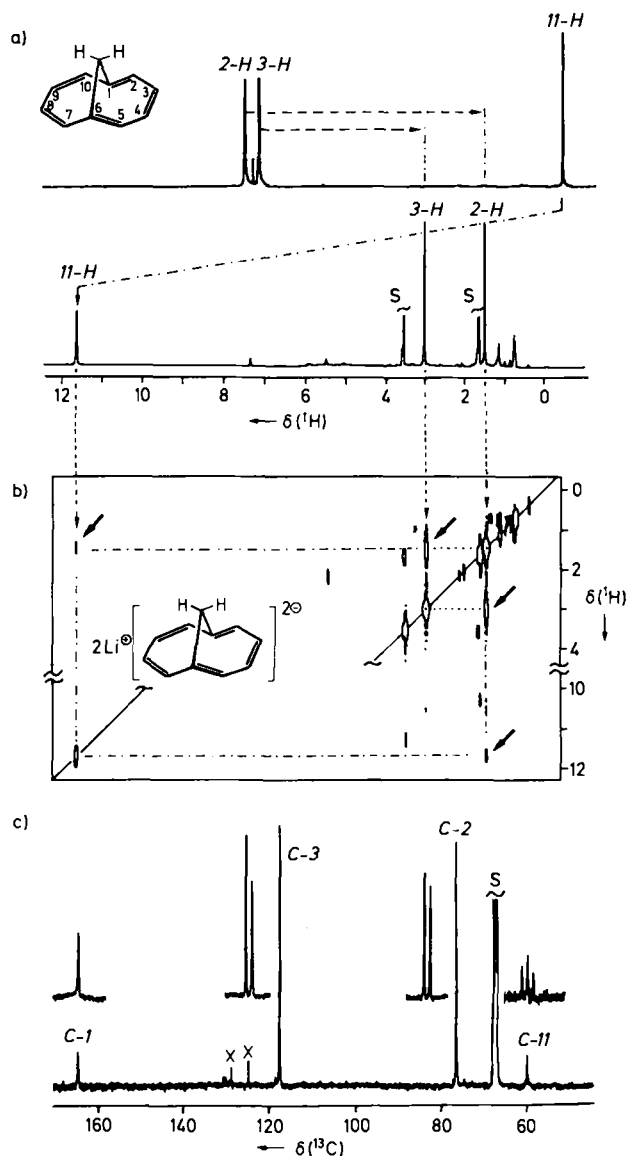


Abb. 1. a) 400 MHz-¹H-NMR-Spektren von **1** (CDCl₃) und 2Li⁺/1²⁻ ([D₈]THF). b) COSY-45[9b]-Spektrum von 2Li⁺/1²⁻ (Pfeile markieren Kreuzsignale). c) 100 MHz-¹³C-NMR-Spektrum von 2Li⁺/1²⁻ mit Multiplis des ¹H-gekoppelten Spektrums. S = Solvenssignale, X = unbekanntes Produkt; T = –80°C.

Tabelle 1. ¹H- und ¹³C-NMR-Daten [δ bezogen auf TMS] von **1**, **1**²⁻ und **3**²⁻ [a].

	1	1 ²⁻	3 ²⁻	$\Delta\delta$ [ppm]	
				1 ²⁻ – 1	3 ²⁻ – 3
$\delta(2,5,7,10\text{-H})$	7.27	1.59	1.27	– 5.68	– 6.43
$\delta(3,4,8,9\text{-H})$	6.95	3.07	3.09	– 3.88	– 4.25
$\delta(11\text{-H})$	–0.52	11.64	—	+12.16	—
$\delta(\text{C-}2,5,7,10)$	128.7	76.5	82.7	–52.2	–45.0
$\delta(\text{C-}3,4,8,9)$	126.1	118.0	112.9	– 8.1	–12.7
$\delta(\text{C-}1,6)$	114.6	165.0	163.7	+50.4	+30.4
$\delta(\text{C-}11)$	34.8	60.0	—	+25.2	—

[a] Naphthalin für diese Tabelle unsystematisch analog **1** numeriert.

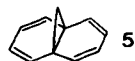
obachtet werden. Die Protonen der Methanobrücke treten im Dianion **1**²⁻ etwa 12 ppm bei tieferem Feld in Resonanz als in **1**, während die Perimeterprotonen stark abge-

schirmt werden. Die Signalzuordnung konnte nur über ein zweidimensionales COSY-Experiment^[9] erreicht werden, weil dabei Kreuzsignale zwischen skalar gekoppelten Protonen auch dann auftreten, wenn, wie im vorliegenden Fall, die Kopplung im 1D-NMR-Spektrum nicht aufgelöst ist^[10]. Zur Erfassung der für die Zuordnung ausschlaggebenden Fernkopplung zwischen den Protonen der Brücke und denen an C-2,5,7,10 wurde die zur Betonung kleiner Spin-Spin-Wechselwirkungen bewährte Pulssequenz mit einem festen Zeitintervall (hier 50 ms) vor und nach dem zweiten 90°-Puls^[9b] verwendet. Wie Abbildung 1b zeigt, existiert ein Kreuzsignal zwischen dem 11-H-Signal und dem Hochfeldsignal bei $\delta = 1.59$, das damit den α -ständigen Perimeterprotonen 2,5,7,10-H zukommt.

Hochfeldverschiebungen beobachtet man auch für die ¹³C-Resonanzsignale von C-2,5,7,10 und C-3,4,8,9, während sowohl C-11 als auch C-1,6 stark entschirmt werden. Die Signalzuordnung gelang hier über eine 2D-¹³C, ¹H-Verschiebungskorrelation^[11], deren Ergebnisse durch die Multiplizitäten im ¹H-gekoppelten ¹³C-NMR-Spektrum bestätigt werden (Abb. 1c).

Während die Tieffeldverschiebung des C-11-Signals zum Teil als Folge eines paramagnetischen Ringstromeffekts gedeutet werden kann^[12], muß die starke Entschirmung von C-1,6 auf eine positive Partialladung an diesen Positionen im Dianion zurückgehen. Positive Ladungen an den Brückenkopfpositionen wurden auch bei den Dianionen überbrückter [14]Annulene beobachtet^[3]. Dieser Befund wie auch die anderen NMR-Parameter von **1**²⁺ zeigen bemerkenswerte Parallelen zu den Daten von **3**²⁺, so daß für beide Systeme eine ganz ähnliche Ladungsverteilung gegeben sein muß. Dies ist im Rahmen der HMO-Theorie auch zu erwarten, da die tiefsten unbesetzten π -Molekülorbitale für **1** und **3**, die die Ladungsverteilung in den Dianionen im wesentlichen steuern, praktisch identisch sind^[5,13].

Die ¹J(¹³C, ¹H)-Kopplung an C-11 von 136 Hz, die deutlich kleiner ist als die entsprechende Kopplung in **1** (142 Hz)^[6], sowie die Tieffeldlage des C-1,6-Resonanzsignals beweisen ferner, daß **1**²⁺ nicht als Dianion des Bisnorcaradiens **5**^[12,14] formuliert werden kann. Wie bei Naphtha-



lin^[5,15] dürfte auch bei **1** die Reduktion zum Dianion den Abstand der quartären C-Atome vergrößern. Die nicht aufgelöste ³J(¹H, ¹H)-Kopplung zwischen 2-H und 3-H^[16] läßt ferner darauf schließen, daß **1**²⁺ durch Abwinklung der C-3–C-4- und C-8–C-9-Fragmente, ähnlich wie **4**^[8], stark gefaltet ist.

Der chemische Strukturbeweis für **1**²⁺ gründet sich auf die Oxidation mit Luftsauerstoff, die den Kohlenwasserstoff **1** in 88% Ausbeute zurückliefert. **1**²⁺ ist thermisch erstaunlich stabil, denn bei Raumtemperatur verschwinden im ¹H-NMR-Spektrum die Signale erst nach ca. 20 h, wenn auch das Solvens THF unter der Einwirkung von nicht umgesetztem Lithiummetall zerstört wird.

Eingegangen am 11. Juli 1988 [Z 2853]

- [1] E. Vogel, H. D. Roth, *Angew. Chem.* 76 (1964) 145; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 3 (1964) 228.
- [2] Vgl. Zitat 13 in E. Vogel, *Israel J. Chem.* 20 (1980) 215.
- [3] K. Müllen, T. Meul, P. Schade, H. Schmickler, E. Vogel, *J. Am. Chem. Soc.* 109 (1987) 4992.
- [4] F. Sondheimer, *Acc. Chem. Res.* 5 (1972) 81.
- [5] R. Benken, H. Günther, *Helv. Chim. Acta* 70 (1988) 694.
- [6] H. Günther, *Z. Naturforsch. B20* (1965) 695.
- [7] a) J. A. Pople, K. Untch, *J. Am. Chem. Soc.* 88 (1966) 4811; b) F. Baer, H. Kuhn, W. Regel, *Z. Naturforsch. A22* (1967) 103.

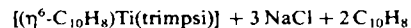
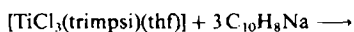
- [8] S. W. Staley, A. W. Orvedal, *J. Am. Chem. Soc.* 95 (1973) 3384.
- [9] a) W. P. Aue, E. Bartholdi, R. R. Ernst, *J. Chem. Phys.* 64 (1976) 2229; b) A. Bax, R. Freeman, *J. Magn. Reson.* 44 (1981) 542; c) Übersichten: R. Benn, H. Günther, *Angew. Chem.* 95 (1983) 381; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 22 (1983) 350; H. Kessler, M. Gehrke, C. Griesinger, *ibid.* 100 (1988) 507 bzw. 27 (1988) 490.
- [10] a) W. Peters, M. Fuchs, H. Sicius, W. Kuchen, *Angew. Chem.* 97 (1985) 217; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 24 (1985) 231; b) D. Moskau, H. Günther, *ibid.* 99 (1987) 151 bzw. 26 (1987) 156.
- [11] A. A. Maudsley, R. R. Ernst, *Chem. Phys. Lett.* 50 (1977) 368; vgl. auch [9c].
- [12] H. Günther, W. Schmickler, *Pure Appl. Chem.* 70 (1975) 807.
- [13] F. Gerson, E. Heilbronner, W. A. Böll, E. Vogel, *Helv. Chim. Acta* 48 (1965) 1494; F. Gerson, K. Müllen, C. Wydler, *ibid.* 59 (1976) 1371.
- [14] a) D. Cremer, B. Dick, *Angew. Chem.* 94 (1982) 877; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 21 (1982) 865; b) E. Vogel, T. Scholl, J. Lex, G. Hohlneicher, *ibid.* 94 (1982) 878 bzw. 21 (1982) 869.
- [15] J. J. Brooks, W. Rhine, G. D. Stucky, *J. Am. Chem. Soc.* 94 (1972) 7346.
- [16] Aus der Linienbreite der NMR-Signale schätzt man einen oberen Grenzwert von 5 Hz ab.

Arentitan(0)-Komplexe: Synthese und Struktur von $[(\eta^6\text{-C}_{10}\text{H}_8)\text{Ti}(\text{rBuSi}(\text{CH}_2\text{PMe}_2)_3)]^{**}$

Von Thomas G. Gardner und Gregory S. Girolami*

Arentitan-Komplexe sind außerordentlich selten, und es sind nur zwei Hauptklassen bekannt: Ti^{II} -Komplexe der Zusammensetzung $[(\text{Aren})\text{TiX}_2]^{[1-4]}$ und $[(\text{Aren})_2\text{Ti}^0]$ -Sandwichkomplexe^[5-8]. Zwar können die Sandwichkomplexe gut über Metallverdampfungs-Synthesen hergestellt werden, doch wurde postuliert, daß die reduktive Carbonylierung von Titanhalogeniden mit Naphthalinnatrium zu Titan(0)-Intermediaten führt, die irreversibel durch Kohlenmonoxid substituiert werden^[9]. Wir berichten hier über Isolierung, Charakterisierung und Kristallstrukturbestimmung des Naphthalintitan(0)-Komplexes $[(\eta^6\text{-C}_{10}\text{H}_8)\text{Ti}(\text{trimpsti})]$ **1**, wobei trimpsti der dreizählige Phosphanligand $\text{rBuSi}(\text{CH}_2\text{PMe}_2)_3$ ist. Das Naphthalingerüst im 16e-Komplex **1** ist gefaltet, was auf einen partiellen Diendiyl-Charakter und eine starke Metall→Ligand- δ -Rückbindung deutet.

Die reduktive Carbonylierung von $[\text{TiCl}_3(\text{trimpsti})(\text{thf})]$ mit Naphthalinnatrium ergibt, wie wir schon früher fanden, den Carbonyltitan(0)-Komplex $[\text{Ti}(\text{CO})_4(\text{trimpsti})]^{[10]}$. Bei Abwesenheit von Kohlenmonoxid entsteht bei der Reduktion in Tetrahydrofuran eine tief purpurrote Lösung, aus der der Naphthalinkomplex $[(\eta^6\text{-C}_{10}\text{H}_8)\text{Ti}(\text{trimpsti})]$ **1** erhalten werden kann.



1

1 bildet tief purpurrote, sehr luftempfindliche Kristalle; bei Raumtemperatur ist **1** sowohl in Lösung als auch im Festzustand beständig. Im Gegensatz zu den bekannten Bis(aren)titan(0)-Komplexen^[5] ist **1** paramagnetisch; der Komplex gibt weder in $[\text{D}_4]\text{Methylcyclohexan}$ noch in anderen Solventien Signale im ¹H-NMR-Spektrum, die dem Naphthalin- oder dem trimpsti-Liganden zugeordnet werden können. Mit Kohlenmonoxid reagiert **1** rasch zu $[\text{Ti}(\text{CO})_4(\text{trimpsti})]^{[10]}$.

[*] Prof. Dr. G. S. Girolami, T. G. Gardner
School of Chemical Sciences
The University of Illinois at Urbana-Champaign
Urbana, IL 61801 (USA)

[**] Diese Arbeit wurde von der National Science Foundation, dem Office of Naval Research und der A. P. Sloan Foundation (Fellowship für G. S. G.) gefördert. Wir danken Dr. S. Wilson und C. Stern für die Röntgenstrukturanalyse.